

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-138625

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01  
C08F212/08  
C08F216/12  
C08F220/06  
C08F220/20  
C08F220/28  
C08F220/30  
C08F220/36  
C08F220/54  
C08F220/58  
C08F226/10

(21)Application number : 11-323664

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 15.11.1999

(72)Inventor : AOYAMA MASATO

## (54) INK JET RECORDING SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet usable for a field of highly fine printing with excellent light resistance of an image.

SOLUTION: In the ink jet recording sheet comprising an ink receiving layer on a base material, the layer contains an ultraviolet absorbable copolymer obtained by copolymerizing an anionic or neutral hydrophilic vinyl monomer and a vinyl monomer having an ultraviolet absorbable structure unit.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-138625

(P2001-138625A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001. 5. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 F 212/08	2 H 0 8 6
C 0 8 F 212/08		216/12	4 J 1 0 0
216/12		220/06	
220/06		220/20	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-323664	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年11月15日 (1999. 11. 15)	(72) 発明者	青山 真人 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 曉司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57) 【要約】

【課題】 画像の耐光性に優れ、高精細印刷の分野向けにも使用可能なインクジェット記録シートの提供。

【解決手段】 基材上にインク受像層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、インク受像層がアニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーと紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマーとを共重合させて得られる紫外線吸収性共重合体を含むことを特徴とするインクジェット記録シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上にインク受像層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、インク受像層がアニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーと紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマーとを共重合させて得られる紫外線吸収性共重合体を含むことを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項2】 インク受像層が少なくとも二層からなり、最上層が紫外線吸収性重合体を含む請求項1に記載のインクジェット記録シート。

【請求項3】 最上層が顔料として無定形シリカ又はアルミナからなる粒子径200nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子を含む請求項2に記載のインクジェット記録シート。

【請求項4】 アニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーが2-アクリルアミドプロパンスルホン酸、その塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩、3-アクリルアミド-2, 4, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、その塩、2-アクリルアミド-2-(4-トリル)エタンスルホン酸、その塩、4-スチレンスルホン酸、その塩、(メタ)アクリル酸、その塩、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、N-ビニルホルムアミド及びN-ビニルピロリドンの中の少なくとも一種を含む請求項1ないし3のいずれかに記載のインクジェット記録シート。

【請求項5】 紫外線吸収性構造単位が2-ヒドロキシベンゾフェノン残基又は2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール残基である請求項1ないし4のいずれかに記載のインクジェット記録シート。

【請求項6】 最上層の直下の層がカチオン性高分子を含む請求項1ないし5のいずれかに記載のインクジェット記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録シートに関する。詳しくは、基材上に特定の紫外線吸収性共重合体を含むインク受像層を設けてなるインクジェット記録シートに関する。本発明のインクジェット記録シートは、画像の耐光性に優れ、高い光沢を与え得るので、高精細印刷分野向けにも使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンターは、記録の鮮明さ、音の静かさ、カラー化の容易さ等の特徴を有するため、多方面で利用されている。ハードウェア、インク、ソフトウェアの進歩に伴い、これまで銀塩写真やオフセット印刷によってのみ実現されてきた高精細印刷の分野にまでインクジェット記録が用いられるようになってきた。インクジェット記録用紙は、普通、基材上に顔

料と接着剤を主体としたインク受像層を設けて作られ、そのような提案は数多くなされてきた。例えば、非晶質シリカおよび高分子バインダーからなる塗布層(特開昭55-51583号公報、同57-157786号公報、同62-150884号公報)、微粉ケイ酸および水溶性樹脂からなる塗布層(特開昭56-148583号公報)等である。しかし、幅広い分野でインクジェット記録方式が広がるにつれてインクジェット記録画像の保存性を高める要求が厳しいものとなっている。特に長時間に亘る光の照射によるインク受像層の黄変性、記録画像の劣化については改良が求められている。

【0003】これらの問題を解決するために、従来よりいくつかの提案がなされてきた。耐光性を改善する目的では、例えば、ジチオカルバミン酸塩、チウラム塩、チオシアン酸エステル類、チオシアン酸塩、ヒンダードアミン等の一重項酸素消光剤を添加する方法が特開平7-314882号公報、特開平10-330664号公報で提案されている。特定の構造の紫外線吸収剤を受像層に含有させる方法は特開平9-254522号公報、特開平10-217600号公報、特開平11-78218号公報、特開平11-99740号公報等で提案されているが、これらは低分子化合物であって、耐久性に欠けるという問題点があった。

【0004】この耐久性の問題を解決するために、低分子型の紫外線吸収剤に代わる高分子型の紫外線吸収剤として、四級アンモニウム塩基等のカチオン性基を有するビニルモノマーと紫外線吸収能を有する構造単位を持つビニルモノマーとの共重合体を用いて耐光性及び耐水性を同時に解決しようとする試みが幾つか提案されている(特開平8-183242号、同10-29369号、同10-235992号、同11-20302号公報)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ここに提案された共重合体を紫外線吸収剤として用いた場合、光が当たることによりカチオン性基として用いられている窒素原子が酸化され、紫外線吸収効果により退色を抑える以上に受像紙が着色してしまうという問題点がある。本発明は画像の耐光性に優れ、高精細印刷の分野向けにも使用可能なインクジェット記録シートを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、インク受像層に特定の紫外線吸収性共重合体を含有させることにより、インクジェット記録シートの耐光性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。なお、この際、該共重合体を最も表面の層に存在させることが耐光性発揮に有効で、無定形シリカ又はアルミナからなる粒子径200nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子を顔料として用いる

と、高精細印刷の分野向けにも使用可能で、画像の耐光性に優れたインクジェット記録シートに出来ること、また、耐水性を併せて発揮させるためには、その直下の層に耐水化剤を存在させればよいことが判明した。

【0007】即ち、本発明の要旨は、基材上にインク受像層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、インク受像層がアニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーと紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマーとを共重合させて得られる紫外線吸収性共重合体を含むことを特徴とするインクジェット記録シート、にある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のインクジェット記録シートは、基材上にインク受像層を設けてなり、該インク受像層がアニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーと紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマーとを共重合させて得られる紫外線吸収性共重合体を含むことを特徴とする。また、インク受像層が少なくとも二層からなる場合、最上層に該紫外線吸収性共重合体を含有させることにより、効率よく耐光性を発揮させることが出来る。このとき、高い耐光性を持ちつつ、無定形シリカ又はアルミナからなる粒子径200nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子を顔料として用いると、高精細印刷の分野向けにも使用可能なインクジェット記録シートに出来る。更に、その直下の層に耐水化剤を存在させることによって耐水性を併せて発揮させることができる。

【0009】本発明に用いられる紫外線吸収性共重合体は、アニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーと紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマーとの共重合体である。ここでアニオン性又は中性の親水性ビニルモノマーとは、一分子中にアニオン性又は非解離性の親水性官能基及び重合性ビニル基を有する化合物を指す。

【0010】アニオン性の親水性ビニルモノマーの具体例としては、例えば2-アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-2, 4, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-トリル)エタンスルホン酸、4-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸及びこれらの塩、等が挙げられる。これらの中、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましい。

【0011】中性である親水性の重合性ビニル化合物の具体例としては、例えばポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、等を挙げることが出来る。これらの中、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが好ましい。なお、これらの親水性モノマーについては、単独で用い

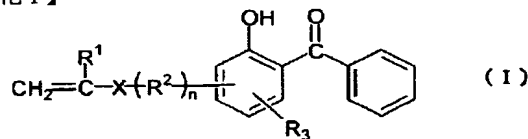
てもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】また、紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマーとは、一分子中に紫外線吸収性構造単位及び重合性ビニル基を有する化合物を指す。紫外線吸収性構造単位としては、例えば2-ヒドロキシベンゾフェノン残基、2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール残基、桂皮酸残基、等を挙げることができる。これらの中、紫外線吸収能の大きさ及び入手の容易さの点から、2-ヒドロキシベンゾフェノン残基を有するビニルモノマー及び2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール残基を有するビニルモノマーが好ましく、その具体例として、例えば式(I)で表される化合物及び式(II)で表される化合物が挙げられる。

【0013】これらの化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。式(I)の化合物と式(II)の化合物を併用した場合には、別々の波長の紫外線を同時に吸収させることができるので、一層紫外線吸収効果を改善することができる。

【0014】

【化1】



【0015】(式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を表し、Xはエステル結合、アミド結合、エーテル結合又はウレタン結合を表し、R<sup>2</sup> は炭素数1~10のアルキレン基又は炭素数1~10のオキシアルキレン基を表し、R<sup>3</sup> は水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のアルコキシ基を表す。但し、nは1又は0である)

【0016】式(I)において、n=1のとき、R<sup>2</sup> が炭素数1~10のアルキレン基である場合、その具体例としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。また、R<sup>2</sup> が炭素数1~10のオキシアルキレン基である場合、その具体例としては、例えばオキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシトリメチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシペンタメチレン基、オキシヘキサメチレン基、等が挙げられる。なお、n=0の場合、Xが芳香環に直接結合する。

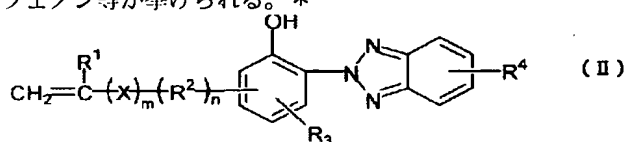
【0017】R<sup>3</sup> が炭素数1~6のアルキル基である場合、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、等が挙げられる。またR<sup>3</sup> が炭素数1~6のアルコキシ基である場合、その具体例としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、等が挙げられる。そして、式(I)で表される化合物の具体例としては、例えば2-ヒドロキシ-

4-アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン等が挙げられる。\*

\* これらの中、2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノンが好ましい。

【0018】

【化2】



【0019】(式中、 $R^1$ 、 $X$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $n$ は式(1)と同義であり、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~6のアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $m$ は1又は0である)

【0020】式(II)において、 $R^1$ が炭素数1~6のアルキル基である場合、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、等が挙げられる。また、 $R^1$ がハロゲン原子である場合、ハロゲンとしては、弗素、塩素、臭素、沃素、等が挙げられるが、これらの中、塩素、臭素が好ましい。なお、 $n=0$ のとき、 $m=1$ の場合、 $X$ が芳香環に直接結合し、 $m=0$ の場合、ビニル炭素が直接芳香環に結合する。

【0021】そして、式(II)で表される化合物の具体例としては、例えば2-[2'-ヒドロキシ-5'-(アクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-メチル-3-ビニルフェニル]ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらの中、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシ)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-メチル-3-ビニルフェニル]ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0022】本発明に用いられる紫外線吸収性共重合体については、アニオン性又は中性の親水性ビニルモノマー(以下、親水性モノマーということがある)と紫外線吸収性構造単位を有するビニルモノマー(以下、紫外線吸収性モノマーということがある)との通常の共重合反応により製造することができ、その方法については特に限定されるものではない。例えば親水性モノマーと紫外線吸収性モノマーとを溶媒に溶解し、これにラジカル重合開始剤を加えて、好ましくは攪拌下に所定の温度で所定の時間反応させることにより共重合を行うことができる。

【0023】親水性モノマーと紫外線吸収性モノマーとの比率については、特に限定されるものではないが、インクジェット受像層を形成するための顔料、又は顔料と接着剤の混合物は水に分散された形で用いられることが

多いことから、本発明の紫外線吸収性共重合体はある程度の水溶性を有する必要がある。紫外線吸収性モノマーはそれ自体は水には殆んど溶解しないものが多いので、余り親水性モノマーの比率が少なすぎると水溶性を確保できない惧れがある。また、親水性モノマーの比率を高くし過ぎると、紫外線吸収効果が薄くなる惧れがある。このため、親水性モノマーと紫外線吸収性モノマーとの比は、親水性モノマーにもよるが、凡そ1:2~20:1が好ましく、2:1~10:1が特に好ましい。

【0024】溶媒としては、両方のモノマーを溶解し、且つ反応を妨げないものであれば特に限定はされないが、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を用いることができる。モノマーの濃度は、通常1~50重量%、好ましくは10~40重量%である。

【0025】重合開始剤については、その分解温度、重合溶媒の沸点、反応温度、反応時間等を考慮して選択されるが、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ジ第三ブチル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル等が好適に用いられる。その使用量は、モノマーに対して、通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。また、反応温度は、通常40~150℃、好ましくは50~110℃、反応時間は、モノマー、重合開始剤の種類、反応温度等にもよるが、通常1~10時間程度である。また、反応は回分方式又は連続方式のいずれでもよい。反応終了後、反応液から目的とする共重合体を回収するのは、常法により行うことができる。例えば、反応終了後の反応液から析出した共重合体ポリマーを濾別した後、必要によりメタノール又はジエチルエーテルのような溶媒で洗浄後、乾燥させて目的の共重合体を得ることができる。また、必要により析出したポリマーを共重合を行った溶媒又は水のような良溶媒に再溶解させた後、再びジエチルエーテル、メタノールのような貧溶媒を加えて析出させることを繰り返すことによりポリマーを精製することができる。かくして得られた共重合体の数平均分子量は、通常2,000~200,000程度である。

【0026】ところで、インク受像層に本発明の紫外線

吸収性共重合体を含有するインクジェット記録シートは、それだけでも高い耐光性を有することが期待されるが、基材上にインク受像層を形成させたインクジェット記録シートの保存時に光に曝される場合、最も表面の層（以下、最上層ということがある）から入射する光の影響が最も大きいことは言うまでもない。従って、少なくとも二層のインク受像層を有するインクジェット記録シートにおいて、最上層に本発明の紫外線吸収性共重合体を存在させると、効率よく紫外線吸収効果を発揮させることが出来、より少量の紫外線吸収共重合体で高い紫外線吸収効果を維持することが出来る。また、高精細印刷の分野に用いられているインクジェット記録シートには表面に高い光沢を有するものが用いられている。このようなインクジェット記録シートでは、直径数十～数百nmのコロイド状顔料を用いて表面の平滑性を上げることによって、高い光沢を得ている（「インクジェットプリンター技術と材料」甘利武司監修、シーエムシー、p. 273）。

【0027】従って、少なくとも二層のインク受像層を有するインクジェット記録シートにおいて、最上層に本発明の紫外線吸収性共重合体と上記のコロイド状顔料、好ましくは、無定形シリカ又はアルミナからなる粒子径200nm以下の多孔質構造を有するコロイド粒子を併せて用いれば、高精細印刷の分野に適用可能で耐光性が優秀なインクジェット記録シートとすることが可能になる。光沢の発現という観点からは、顔料の粒子径が200nm付近を最大値とする傾向があり、該コロイド粒子の粒子径は、200nm以下、好ましくは40～200nmの範囲が良い。要求される色彩性の程度にもよるが、該粒子径200nmを超えると、不透明性の発現によって、高精細印刷の分野への適用が難しくなる欠点がある。このようなコロイド粒子の例としては、例えば、コロイダルシリカ（スノーテックスST；日産化学工業製、カタロイドSI；触媒化成工業製）、シリカ／アルミナの重量比が75／25のコロイド粒子（USB、触媒化成工業製）等がある。

【0028】この層において、紫外線吸収性共重合体は、受像層中の紫外線吸収性共重合体を除く全固形分の1～70重量%が好ましく、5～55重量%が特に好ましい。1重量%未満では紫外線吸収効果が十分でないため、耐光性を十分に発揮できず、70重量%を超えると、インク吸収能力が不足する恐れがある。ここで、最上層の直下の層に耐水化剤を存在させると、耐水性も併せて付与させることが出来、一層好ましい。耐水化剤としては、インク中の染料成分である $-SO_3Na$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-NH_2$ 基等と反応して水に不溶な塩を形成することによってインク定着性の機能を有し、耐水性としての効果を発揮することができるものであれば、種類を問わないが、耐水効果と使用の容易さを考慮すると、カチオン性高分子を用いるのが好適である。カチオ

ン性高分子の例としては、ポリエチレンイミン塩、ジメチルアミンエピハロヒドリン縮合体、ポリビニルアミン塩、ポリアリルアミン塩、ポリ（ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート）を四級化したもの、ポリ（ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリルアミド）及びそれを四級化した高分子、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウム塩）、ポリアクリロイルモルホリン、又はこれらの成分と他の成分との共重合体等が挙げられる。

【0029】この層における顔料は、最上層で好ましく用いられるコロイド粒子のような粒径の小さなものである必要はなく、むしろ、もっとも粒径の大きなものの方が好ましい。即ち、本発明が目的とするようなインクジェット記録シートには、高いインク吸収性が要求される。これの解決に関しては、決まった考え方は現在はないが、一例として、次のようなメカニズムが提案されている（「インクジェットプリンター技術と材料」甘利武司監修、シーエムシー、p. 297）。即ち、受像層表面に付着したインクは顔料粒子間の空隙を伝って受像層に吸着された後、顔料の微細孔に吸着される、というものである。このとき、顔料比表面積 $250m^2/g$ 以上、平均凝集粒子径 $3\sim6\mu m$ のものが好ましいとされているが、このような物性値を、本発明の受像層の最上層の平均粒子径200nm以下の特徴を有する顔料に要求することは困難である。従って、最上層の直下の層に、高いインク吸収性の層を持たせることによって初めて、高精細印刷の分野向けにも使用可能なインクジェット記録紙が可能となる。

【0030】高いインク吸収性を有する顔料としては、粒度分布、吸油量等、上記の他にも考慮すべき条件があるが、それらを容易且つ安価に実現できる顔料として、湿式沈殿法で作成されたシリカがあり、本発明の目的に適する。このような湿式沈殿法で得られるシリカとしては、例えば、ファインシールE-50、ファインシールT-32、ファインシールX-37、ファインシールX-70（以上、トクヤマ製）、ミズカシルP-526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、ミズカシルP-802（以上水沢化学工業製）等を挙げることが出来る。なお、この層の顔料には塗工紙製造分野で一般に使用される各種顔料を更に混合して使用することが出来る。例えばゼオライト、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、アルミナ水和物、尿素ホルマリン樹脂フィラー等が挙げられる。

【0031】この層では、湿式沈殿法で作成されたシリカ粒子やその他各種顔料に対して、塗工紙製造分野で一般に使用される水性又は水分散性の高分子物質の接着剤が同様に使用される。例えば酸化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロ

キシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アミン変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、スチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水性樹脂、或いはポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の有機溶剤可溶性樹脂が、単独或いは複数を混合して用いられる。

【0032】これらの接着剤は、一般に顔料100重量部に対して5~120重量部程度、好ましくは10~40重量部程度の範囲で使用される。5重量部未満ではインク受像層としての塗膜強度が低下して記録層が基材上に保持できない可能性があるし、基材の屈曲にインク受像層が追従できない可能性がある。120重量部を超えると、インクの吸収性が低下し、記録画像の鮮明性が不十分となり易い。上記顔料、接着剤を水を主体とする溶媒に分散させて塗工液を作成するが、更に塗工液には、顔料分散剤、増粘剤、架橋剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜添加することもできる。

【0033】本発明のインクジェット記録シートは、上記のようにして得られた塗工液をバーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の塗工法で基材上の少なくとも片面に塗布乾燥して作成される。上記基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ナイロン等の二軸延伸合成樹脂フィルムやこれら材料に顔料、発泡剤等を含有して透明度を低下させた半透明、不透明の二軸延伸合成樹脂フィルムや、化学パルプ、機械パルプ、古紙パルプ等の木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダー及びサイズ剤や定着剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を混合し、抄紙機で製造された原紙、更に原紙に、澱粉、ポリビニルアルコール等でのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙等の塗工紙、塗工紙の両面又は片面に溶融押し出し法等にて高密度、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等をコートしたレジンコート紙が挙げられる。

#### 【0034】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

（親水性モノマーと紫外線吸収性モノマーとの共重合体

の調製）

#### 調製例1

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン1g、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3gを60℃でメタノール40gに溶解させ、系内を窒素で置換した後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を51mgを加え、60℃で8時間保った。溶液を室温まで冷却した後、2M水酸化カリウム水溶液を9mL加えて、析出した沈殿を濾過し、更にジエチルエーテルで洗浄後、減圧乾燥させて、共重合体を薄黄色の固体として2.0g回収した。得られた固体0.5gに蒸留水1.5gを注いで80℃10分で濃黄色透明の水溶液が得られ、本共重合体は水に25重量%以上溶解することが確認された。

#### 【0035】調製例2

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン1g、p-スチレンスルホン酸ナトリウム3gを70℃で1-メチル-2-ピロリドン35gに溶解させ、系内を窒素で置換した後、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリルを93mg加え、70℃で8時間保った。析出した沈殿を濾過し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥させて、共重合体を薄黄色の固体として2.3g回収した。得られた固体0.5gに蒸留水1.5gを注いで80℃10分で濃黄色透明の水溶液が得られ、本共重合体は水に25重量%以上溶解することが確認された。

#### 【0036】調製例3

2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシベンゾフェノン1g、分子量約400のポリエチレングリコールの片末端にメタクリル基が導入された化合物（日本油脂（株）製プレナーPME400）6gをメチルイソブチルケトン16gに溶解させ、系内を窒素で置換した後、70℃に昇温し、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を107mgを加え、70℃で8時間保った。得られた溶液を室温まで冷却した後、大過剰のヘキサンに注いで、共重合体を薄黄色粘調液体として5.7g回収した。得られた液体は水と自由な割合で混合できた。

#### 【0037】実施例1

＜インク受像層下層の形成＞接着剤としてのポリビニルアルコール（商品名：ポバール117、クラレ（株）製）40重量部を水760重量部に溶解させ、水溶液とした。ここに顔料として、湿式沈殿法で作られた超微粉シリカ（商品名：ファインシール X-37、（株）トクヤマ製）100重量部を加えて、ペイントシェーカーで分散させて、塗工液1を得た。この塗工液1をPPC用紙上に28番のバーコーターで塗布し、乾燥させた。

【0038】＜インク受像層最上層の形成＞この上に、ポリビニルアルコール（ポバール117）40重量部を水530重量部に溶解させ、水溶液としたものに、調製

例1で得た共重合体を40重量部溶解させ、コロイダルシリカ（商品名；カタロイドSI-30、触媒化成（株）製、粒子径10～14nm、SiO<sub>2</sub>濃度30重量%の水分散型）333重量部を加えて得た塗工液を28番のバーコーターで塗布し、乾燥させてインクジェット記録シートを作成した。

【0039】＜インクジェット記録＞得られたインクジェット記録シートにセイコーエプソン社製のインクジェットプリンタMJ-930Cを用いて、マゼンダインクをベタ印字した。

【0040】＜耐光性試験と評価方法＞耐光性試験として、サンプルに対し、強エネルギーキセノンウエザオメーター（スガ試験機株式会社製 SC-700W）を用い、ブラックパネル温度80℃、相対湿度50%の条件下、80時間の光照射を行った。この時の全照射エネルギーは51489kJ/m<sup>2</sup>であった。耐光性試験における色差は次のようにして測定した。耐光性試験の前後でベタ印字部分の色を測定し、JIS Z8729に従って、L<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>を求めた。耐光性試験前の値をL<sup>\*</sup><sub>1</sub>、a<sup>\*</sup><sub>1</sub>、b<sup>\*</sup><sub>1</sub>、耐光性試験後のそれをL<sup>\*</sup><sub>2</sub>、a<sup>\*</sup><sub>2</sub>、b<sup>\*</sup><sub>2</sub>としたとき、色差ΔE =  $\left( (L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2 \right)^{1/2}$ 。ΔEが小さいほど、耐光性試験前後での色褪せが少ないことを意味する。二枚の試験片について同様の試験を行って平均値を求めたところ、ΔE = 22.63であった。

#### 【0041】実施例2

実施例1の＜インク受像層下層の形成＞において、塗工液1に更に耐水化剤としてカチオン性高分子（商品名：サフトマーST-2000H（三菱化学（株）製）を4重量部を加えて塗工液として用いた他は、実施例1と同様にして、受像層形成、インクジェット記録、耐光性試験、評価を行った。二枚の試験片について同様の試験を行って平均値を求めたところ、ΔE = 23.47であった。

\*

#### \*【0042】実施例3

実施例1の＜インク受像層最上層の形成＞において、調製例1で得た共重合体40重量部の代わりに、調製例2で得た共重合体を21重量部用いた他は、実施例1と同様にして、受像層形成、インクジェット記録、耐光性試験、評価を行った。二枚の試験片について同様の試験を行って平均値を求めたところ、ΔE = 24.64であった。

#### 【0043】実施例4

10 実施例1の＜インク受像層最上層の形成＞において、調製例1で得た共重合体40重量部の代りに、調製例2で得た共重合体を21重量部用いた他は、実施例1と同様にして、受像層形成、インクジェット記録、耐光性試験、評価を行った。二枚の試験片について同様の試験を行って平均値を求めたところ、ΔE = 24.64であった。

#### 【0044】実施例5

20 実施例1の＜インク受像層最上層の形成＞において、調製例1で得た共重合体40重量部の代わりに、調製例3で得た共重合体を40重量部用いた他は、実施例1と同様にして、受像層形成、インクジェット記録、耐光性試験、評価を行った。二枚の試験片について同様の試験を行って平均値を求めたところ、ΔE = 26.29であった。

#### 【0045】比較例1

実施例1の＜インク受像層最上層の形成＞において、紫外線吸収共重合体を全く用いなかった他は、実施例1と同様にして、受像層形成、インクジェット記録、耐光性試験、評価を行った。二枚の試験片について同様の試験を行って平均値を求めたところ、ΔE = 39.14であった。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明によれば、画像の耐光性に優れ、高精細印刷の分野向けにも使用可能なインクジェット記録シートが得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード（参考）

C 0 8 F 220/20  
220/28  
220/30  
220/36  
220/54  
220/58  
226/10

C 0 8 F 220/28  
220/30  
220/36  
220/54  
220/58  
226/10  
B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y



F ターム(参考) 2C056 EA13 FC06  
2H086 BA14 BA15 BA16 BA33 BA34  
BA45  
4J100 AB07P AE09Q AJ02P AK08P  
AL08P AL08Q AM14P AM14Q  
AQ08P BA03Q BA04Q BA07P  
BA12Q BA42Q BA56P BC43Q  
BC45Q BC53P BC65P BC73Q  
BD14Q CA04 DA36 JA01